



ESPECTROELECTROQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES SUPRAMOLECULARES PARA REDUCCIÓN DE CO₂

Yeimi Franco^{1,♥}, Norma Tacconi², Frederick M. MacDonnell² y Reynaldo O. Lezna¹

¹*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, C.C. 16, Suc. 4, (1906ZAA) La Plata, Argentina*

²*Departamento de Química y Bioquímica, Universidad de Texas Arlington, Planetarium Pl., Arlington TX
76019-0065, USA*

Recibido el 4 de Marzo de 2013. Aceptado el 4 de Junio de 2013.

Abstract

A combination of electro and spectroelectrochemistry have been used to study the electrocatalytic reduction of CO₂ in the presence of ruthenium polypyridyl, Ru α and Ru β , complexes. Measurements were conducted in DMF:H₂O. The first redox processes for Ru α and Ru β show reversible voltammetric waves at -0.64 V and -0.60 V vs Ag/AgCl respectively. A clear increase in the cathodic wave of both **Ru α** and **Ru β** occurs when CO₂ is added to the solution pointing to a catalytic wave of the CO₂ reduction at -0.60 V and -0.57 V respectively. The presence of a reactive nitrogen site on the ptpb (4,5,9,11,14 -pentaaza-benzo(α o β) -triphenylene) (either α or β) ligand facilitates the formation of a CO₂ carbamate-type intermediate. Differential reflectance, $\delta R/R$, vs. potential profiles in N₂ and CO₂ solutions show the consumption of the complex radical anion in

[♥] Corresponding author: E-mail: yfranco@inifta.unlp.edu.ar

the presence of CO₂. $\delta R/R$ /potential curves are shown at 575 and 564 nm to track the electrochemical evolution of monoreduced **Ru α ^{•-}** and **Ru β ^{•-}** radicals respectively.

Key words: electrocatalysis, spectroelectrochemistry, ruthenium complexes, CO₂.

Resumen

La reducción electrocatalítica de CO₂ usando complejos de rutenio polipiridilo, Ru α y Ru β , se estudió por voltamperometría en dimetilformamida DMF con 1M H₂O. El primer proceso de reducción para Ru α y Ru β en DMF: H₂O muestra reversibilidad en su respuesta voltamétrica. Los potenciales redox de las ondas son -0.64 V (α) y -0.60 V (β) (vs Ag/AgCl). La corriente de la onda catódica para Ru α y Ru β se incrementa con la adición de CO₂ a la solución lo que indica reducción catalítica de CO₂ en -0.60 V y -0.57 V respectivamente. La presencia de un sitio reactivo de nitrógeno en el ligando ptpb (4,5,9,11,14 -pentaaza-benzo(α o β)-trifenileno) facilita la formación de un intermediario tipo carbamato. Se describen reflectancias diferenciales, $\delta R/R$ vs. potencial en N₂ y CO₂, a 575 y 564 nm empleadas para seguir la formación de las especies radicales monoreducidas **Ru α ^{•-}** and **Ru β ^{•-}**.

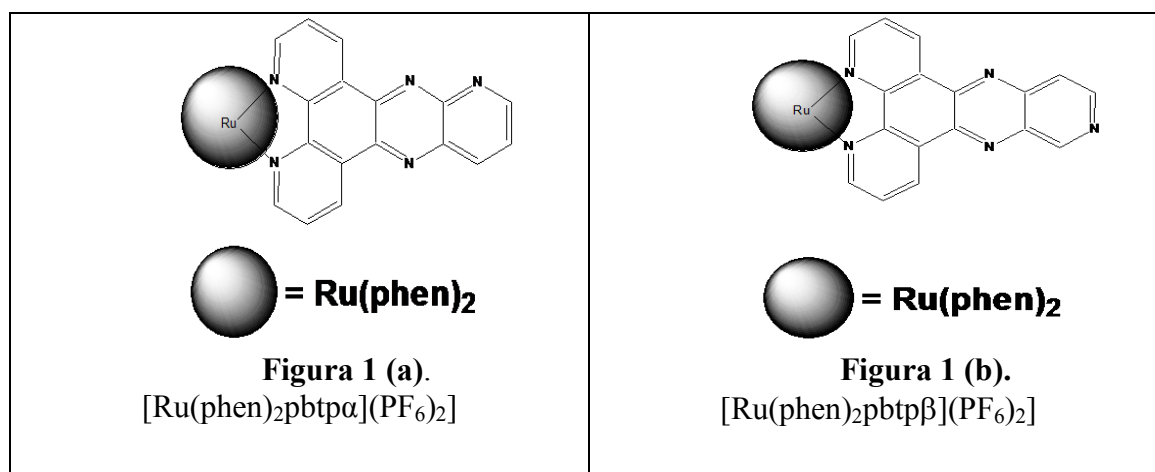
Palabras clave: electrocatalisis, espectroelectroquímica, complejos de rutenio, CO₂.

INTRODUCCIÓN

La reducción de CO₂ a productos combustibles o para generar especies con valor agregado, es un tema de interés en investigación principalmente en las últimas décadas considerando que el CO₂ es uno de los responsables del efecto invernadero. Nuestro interés en utilizar fotocatalizadores que contienen anillos piridínicos para generar productos útiles se basa en los estudios de Bocarsly et al. que sugirieron a la piridina (aminas) como un eficiente electrocatalizador para la reducción de CO₂ a metanol en agua a pH 5.5 [1].

De acuerdo a este informe la reducción de CO₂ es un proceso multielectrónico, en donde el grupo amino de la piridina, previamente protonado, forma la especie radical catión (pyH⁺) que posteriormente se une al CO₂ para formar una especie intermediaria tipo carbamato. Reducciones posteriores de este grupo carbamato generan metanol con regeneración de la especie piridínica.

En este trabajo se presenta la caracterización espectroelectroquímica de fotocatalizadores tipo piridínicos figura 1 (a), [(bpy)₂ Ru (ptpb α)]²⁺ (Ru α) y figura 1 (b) [(bpy)₂ Ru(ptpb β)]²⁺ (Ru β), con el objetivo de generar metanol.



EXPERIMENTAL

Las medidas se realizaron en mezclas dimetilformamida DMF/H₂O (1M). Con electrodos comerciales de carbón vítreo (Cypress Systems, d=1.5 mm). Para las medidas espectroelectroquímicas se utilizó un disco de platino pulido a espejo de acuerdo a lo descrito en [2]. Las soluciones fueron desoxigenadas con N₂ o CO₂ dependiendo del proceso a estudiar y tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF₆) 0.1 M como electrolito soporte. Se empleó Ag/AgCl como electrodo de referencia,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles voltamétricos y la separación de los picos anódicos y catódicos de los complejos en ausencia de CO₂, muestra un comportamiento nernstiano (reversible) bajo control difusional figura 2. En presencia de CO₂, los perfiles de Ru α y Ru β son similares, obteniéndose para Ru β picos voltamétricos a potenciales levemente menos negativos respecto de los de su análogo Ru α .

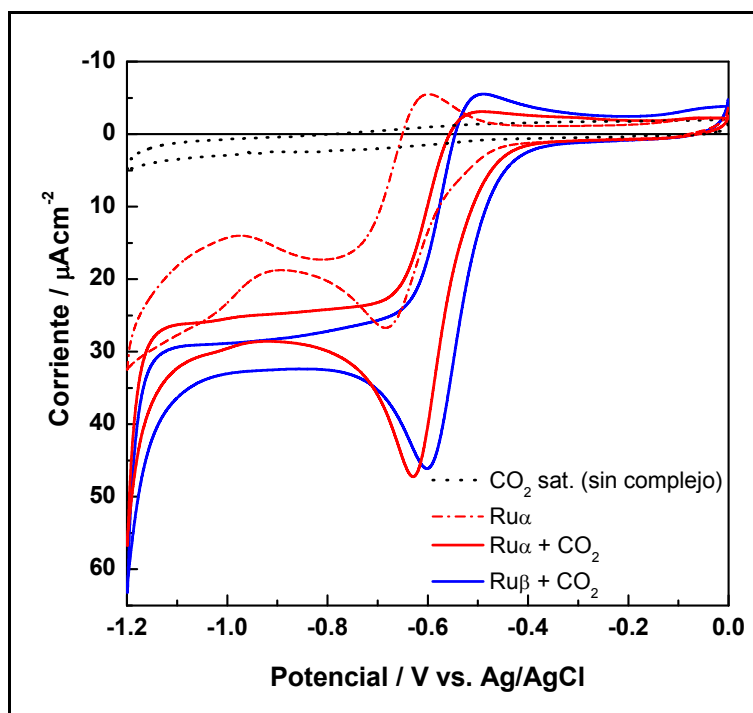


Figura 2. Reducción de CO₂ para [(bpy)₂Ru(ptpb α)]²⁺ y [(bpy)₂Ru(ptpb β)]²⁺ tomando como referencia la onda de [(bpy)₂Ru(ptpb α)]²⁺ (mecanismo catalítico), $\nu = 5$ mV/s.

Esto último sugeriría una reacción más favorable del complejo Ru β con CO₂. El aumento en la corriente catódica del pico de reducción de los complejos Ru α y Ru β en presencia de CO₂, evidencia la catálisis en la reducción de CO₂ de acuerdo a lo esperado para un mecanismo catalítico [3].

Se realizaron medidas de reflectancia diferencial a longitud de onda fija con el objetivo de monitorear las especies intervinientes en la reducción de CO_2 . La figura 3, correspondiente a la especie $\text{Ru}\beta$, muestra la respuesta óptica a 564 nm en ausencia y en presencia de CO_2 , la longitud de onda se tomó de la respuesta fotoquímica del radical catión correspondiente para $\text{Ru}\alpha$. La disminución de intensidad del radical catión (PYH^+) en presencia de CO_2 indica la reacción entre el intermediario reducido del complejo y el gas. La respuesta para $\text{Ru}\alpha$, figura 4, con N_2 se mide en este caso a 575 nm, curva tomada como referencia.

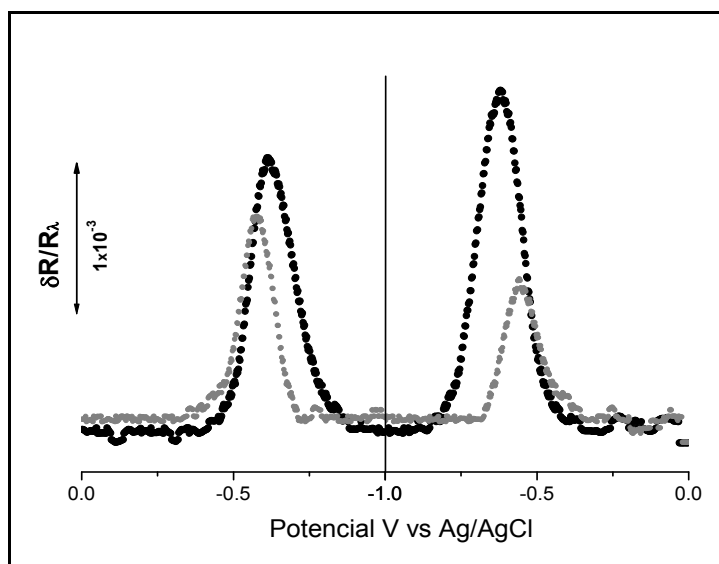


Figura 3. Curvas $\delta R/R$ vs. potencial $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{ptpb}\beta)]^{2+}$ a 564 nm con N_2 (negro), con CO_2 (gris).

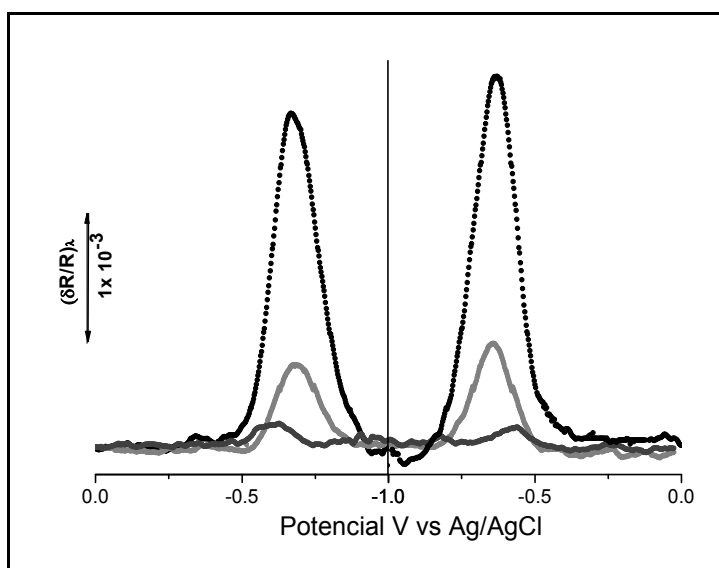


Figura 4. Curva $\delta R/R$ vs. potencial $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{ptpb}\alpha)]^{2+}$ a 575 nm, N_2 (negro) y CO_2 (gris claro), $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{ptpb}\alpha)]^{2+}$ 517 nm, N_2 (gris oscuro).

Además en Ru α se observa una banda a 517 nm, detectada en la respuesta fotoquímica, no presente en Ru β , que fue asignada a la formación de un dímero que compite desfavorablemente con el CO₂ por el radical catión y que, como consecuencia, muestra una intensidad notoriamente reducida en presencia de CO₂, traza (trazo gris oscuro).

CONCLUSIONES

Los complejos Ru α y Ru β presentan actividad catalítica para el proceso de reducción de CO₂

El complejo Ru α presenta en 575 nm la banda correspondiente a la formación del radical catión (PYH⁺), además de una banda a 517 nm asignada a la formación de un dímero.

El complejo Ru β presenta en 564 nm la banda correspondiente a su primera reducción.

Ambos complejos exhiben una buena reversibilidad en el proceso fotocatalítico de reducción de CO₂.

REFERENCIAS

- [1] C. E. Barton, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11539–11551.
- [2] Lezna, R. O.; Tacconi, N. R.; Arvia. A. J., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *225*, 251-266.
- [3] N. R. de Tacconi, R. Chitakunye, F. M. MacDonnell, R. O. Lezna, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 497-507.